

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VEROFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6:
C08F 285/00, C09D 151/00 // (C08F
285/00, 283/00, 220/12, 220/04)

A1 (43) Internationale
Veröffentlichungsnummer: WO 96/12747
Veröffentlichungsdatum: 2. Mai 1996 (02.05.96)

(2) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04091
(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, KR, US, europäisches Patent:
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE)

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. Oktober 1995 (18.10.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 37 535.2 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten außer US): BASF
LACKE UND FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT
(DE/DE): Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und
(73) Erfinder/A anmelder (nur für US): SCHWARTZ, Stephan
(DE/DE): Kupfergraben 13, D-48232 Emsdetten (DE).
WEGNER, Egon (DE/DE): Breite Gasse 39-41, D-48143
Münster (DE). REUSMANN, Gerhard (DE/DE): Main-
landstrasse 58, D-48147 Münster (DE). PETRI-HUBER,
Cornelia (DE/DE): Dorfleite 12, D-97034 Würzburg (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe, Kaiserwerthstrasse 74, D-40878
Kattgen (DE).

Veröffentlichung

Mit internationaler Recherchebericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugestützten
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: POLYURETHANE-MODIFIED POLYACRYLATE
(54) Bezeichnung: POLYURETHANMODIFIZIERTES POLYACRYLAT

(57) Abstract

The invention pertains to a polyurethane-modified polyacrylate produced (I) by polymerization with the addition of (a1) an essentially carboxyl group-free acrylic acid ester or a mixture of acrylic acid esters, (a2) an ethylenically unsaturated monomer that carries at least one hydroxyl group per molecule and is essentially carboxyl group free or a mixture of such monomers and (a3) a carboxyl group-free, ethylenically unsaturated monomer different from (a1) and (a2) or a mixture of such monomers, to form a polyurethane solution that contains no copolymerizable double bonds; (II) by further polymerization and addition of (b1) at least one ethylenically unsaturated monomer carrying one carboxyl group per molecule or a mixture of such monomers and (b2) an essentially carboxyl group-free, ethylenically unsaturated monomer or a mixture of such monomers, after the monomers added in stage (I) have been almost completely reacted; and (III) by neutralization following the polymerization and dispersion in water.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, erhältlich (I) durch Polymerisation unter Zugabe (a1) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien Acrylalkylenesters oder eines Gemisches von Acrylalkylenestern, (a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, und (a3) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält; (II) durch anschließende Weiterpolymerisation und Zugabe (b1) mindestens eines Carboxylgruppen pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und (b2) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, nachdem die in Stufe (I) zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und (III) durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispergierung in Wasser.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbogen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichten.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Marokko
BE	Belgien	GB	Verenigtes Königreich	MW	Malawi
BR	Brasilien	GR	Griechenland	NE	Niger
CA	Canada	HN	Honduras	NI	Nicaragua
CH	Schweiz	IL	Israel	NL	Niederlande
CN	China	JP	Japan	NZ	Neuseeland
CS	Tschechoslowakei	KR	Südkorea	PL	Polen
CZ	Slowakei	RU	Russische Föderation	PT	Portugal
DE	Deutschland	SE	Schweden	RO	Rumänien
DK	Dänemark	SG	Singapur	SD	Sudan
ES	Spanien	SI	Slowenien	SO	Somaliland
FI	Finnland	SK	Slowakei	SV	El Salvador
FR	Frankreich	SN	Senegal	TH	Thailand
		TD	Togo	TR	Türkei
		TG	Togo	TT	Trinidad und Tobago
		TM	Türkei	UA	Ukraine
		US	USA	UZ	Usbekistan
		VE	Venezuela	VN	Vietnam
		YU	Jugoslawien		

Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, das sich zur Herstellung von wäßrigen, pigmentierten Lacken eignet.

Derartige Lacke eignen sich für die aus dem Stand der Technik bekannten Base-Clear-Coat-Verfahren, die vor allem in der Automobilindustrie zur Herstellung hochwertiger Decklackierungen, insbesondere Metalleffektlackierungen eingesetzt werden (vgl. EP-A-38127, EP-A-89497 und DE-OS-3628124). Bei diesen Verfahren werden im überwiegenden Maße Basislacke eingesetzt, die als Verdünnungs- und/oder Lösemittel ausschließlich organische Lösemittel enthalten.

Seit einigen Jahren werden daher in der Lackindustrie wäßrige Basislacke entwickelt, die sich für Base-Coat/Clear-Coat-Verfahren eignen. Ein wesentliches Merkmal dieser Base-Code/Clear-Code-Verfahren besteht darin, daß der transparente Decklack auf die noch nicht eingebrannte Basissschicht lackiert wird und erst danach Basissschicht und Decklack gemeinsam eingebrannt werden (Naß-in-Naß-Verfahren).

Für diese Verfahrensweise geeignete Lacke sind u.a. in der DE-OS-4009856 beschrieben. Dort werden spezielle wasserverdünnbare Polyacrylharze für die Lacke eingesetzt.

Für Naß-in-Naß-Verfahren geeignete Basislacke werden darüber hinaus in der Deutschen Offenlegungsschrift 4010176 beschrieben. Diese enthalten als Bindemittel ein Polymer, das erfindungsgemäß in einem organischen Lösemittel oder einem Gemisch organischer Lösemittel ethylenisch ungesättigte Monomere und Polyurethanharze umgesetzt werden. Wesentlich bei diesem Verfahren ist der Einsatz von polymerisierbaren Doppelbindungen bei der Herstellung des Polyurethanharzes.

Die bisherige Praxis hat ergeben, daß die nach dem Naß-in-Naß-Verfahren aufgetragenen Lacke noch keine ausreichende Stabilität bei der Lagerung aufweisen. Dies gilt insbesondere, wenn unter praxisrelevanten erhöhten Temperaturen gelagert wird.

Die vorliegende Erfindung hat sich demgemäß die Aufgabe gestellt, ein polyurethanmodifiziertes Polyacrylat zur Verfügung zu stellen, das sich für die Herstellung von wäßrigen Basislacken eignet und bei diesen eine erhöhte Lagerstabilität bewirkt.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das polyurethanmodifizierte Polyacrylat erfindungsgemäß ist

I. durch Polymerisation unter Zugabe

- a1) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien Acrylsäureesters oder eines Gemisches von Acrylsäureestern,
- a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxygruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxygruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- a3) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält.

II. durch anschließende Weilepolymerisation und Zugabe

- b1) mindestens eines eine Carboxygruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- b2) eines im wesentlichen carboxygruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

nachdem die in Stufe I zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und

III. durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispergierung in Wasser.

Die Gewichtsanteile von (a1) liegen bei 40 - 90, vorzugsweise 40 - 80 Gew.-%, von (a2) bei 0 - 45, vorzugsweise 4 - 34 Gew.-%, von (a3) bei 0 - 40, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-%, von (b1) bei 2,5 - 15, vorzugsweise 3 - 7 Gew.-% und von (b2) bei 0 - 60, vorzugsweise 0-28 Gew.-%.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Erfindungsgemäß wird das Polyurethan, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in einem organischen Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch gelöst. Die Polymerisation gem. Stufe II wird vorzugsweise erst dann durchgeführt, wenn mindestens 80 % der in Stufe I zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserundurchbaren Polyacrylatharze ermöglichen die Formulierung von Basislacken, die - insbesondere im Vergleich zu bekannten polyacrylatharzhaltigen Basislacken - eine verbesserte Lagerstabilität aufweisen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyacrylatharze kann als Komponente (a1) jeder mit (a2), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbare, im wesentlichen carboxygruppenfreie Ester der (Meth)acrylsäure oder ein Gemisch aus solchen (Meth)acrylsäureestern eingesetzt werden. Als Beispiele werden Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat und cyclohexylmethacrylate, wie z.B. Cyclohexyl(meth)acrylat, genannt. Bevorzugt werden Gemische aus Alkylacrylaten und/oder Alkylmethacrylaten als (a1)-Komponente eingesetzt, die zu mindestens 25 Gew.-% aus n-Butyl- und/oder t-Butylacrylat und/oder n-Butyl- und/oder t-Butylmethacrylat bestehen.

Als Komponente (a2) können alle mit (a1), (a3), (b1) und (b2) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomere, die mindestens eine Hydroxygruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen carboxygruppenfrei sind, oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure genannt. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenglykolenoxid erhalten werden. Als Komponente (a2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatomen enthält, Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern bzw. ϵ -Caprolactonmodifizierten Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen ungesättigten

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Säuren wie z.B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu etwa 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden.

Als Komponente (a3) können alle mit (a1), (a2), (b1) und (b2) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxygruppenfreien, von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomere oder Gemische aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (a3) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyacrylatharze werden hergestellt, indem in Stufe (I) die Komponente (a1) gegebenenfalls zusammen mit (a2) und ggf. zusammen mit (a3) und in Gegenwart eines Polyurethans, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch polymerisiert wird. Das Polyurethanharz wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

- ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen
- ein Polyisocyanat oder ein Gemisch aus Polyisocyanaten
- gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen
- gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls
- eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz soll ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 30.000, vorzugsweise 500 bis 15000 haben. Es ist bevorzugt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 0 bis 2,0 aufweist. Das Molekulargewicht der Polyurethanharze kann - wie dem Fachmann bekannt - insbesondere durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Ausgangsverbindungen (a) bis (f) gesteuert werden.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Die Polyurethanharze können sowohl in Substanz als auch in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden. Die Polyurethanharze können durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, die Polyurethanharze stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, die Polyurethanharze stufenweise herzustellen, das dann weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (f) zu höhermolekularen Polyurethanen umgesetzt werden kann. In den Fällen, in denen als Komponente (d) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur aus (c) und (d) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.

Die Umsetzung der Komponenten (a) bis (f) wird zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie z.B. Dibutylzinddilaurat, Dibutylzinmaleat, tertiäre Amine usw., durchgeführt.

Die einzusetzenden Mengen an Komponente (a), (b), (c), (d), (e) und (f) ergeben sich aus dem anzustrebenden zahlenmittleren Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl.

Als Komponente (b) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, die keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthalten, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiol, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiol sind z.B. Polyetherdiol der allgemeinen Formel $H-(O-(CH_2R^1)_n-OH)$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, n = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4 und m = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiol wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiol sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polyol- und/oder oxypolymerpolyole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000, bevorzugt in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiol sind

Polysterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydride mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycar-

bonsäure oder einen Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonatsure mit einer höheren Wertigkeit als 2 eingesetzt werden. Die Diarbonsäuren und Dirole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Diarbonsäuren oder Dirole sein.

Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diöle bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diölen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 44, bevorzugt 4 bis 36 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise *o*-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorophtalondicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure und/oder dimethylierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, sowie diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxygruppen beispielsweise Trimethylsüureanhydrid oder das Addukt von Maleinsüureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.

Es können auch Polyesterdiol e eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entsprechenden Hydroxygruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $-(CO-(CH_2)_n-CH_2-O)-$ aus. Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent $R^2 = \text{Wasserstoff}$, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecan säure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesteramide wird das unsubstifizierte ϵ -Caprolacton, bei dem den Wert 4 hat und alle R²-Substituenten Wasserstoffe sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polycyde wie Ethylen glykol, 1,3-Propan diol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestärkt. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylen diamine, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als isohermolekulare Dirole eignen sich auch Po-

ylactamide, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als Komponente (c) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polysocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polysocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polysocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele für cycloaliphatische Polysocyanate sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat sowie die Hydrationsprodukte der aromatischen Disocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat. Aliphatische Disocyanate sind, z.B. Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Als weiteres Beispiel für ein aliphatisches Disocyanat wird Tetramethylxylendiisocyanat genannt. Besonders bevorzugt werden als Disocyanate Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat und Tetramethylxylendiisocyanat genannt.

Die Komponente (c) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polysocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (c) kann neben Disocyanaten auch einen Anteil an Polysocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Trisocyanate - enthalten.

Als Trisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Disocyanaten oder durch Reaktion von Disocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenen Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Bisuret von Hexamethylendiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Als Veresterungskomponente können erfindungsgemäß polymere Fettsäuren eingesetzt werden. Diese können hergestellt werden, indem Fettsäuren, wie beispielsweise

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Linolen-, Linol- oder Ölsäure einzeln, im Gemisch oder im Gemisch mit gesättigten Fettsäuren polymerisiert werden. Es entsteht ein Gemisch, das je nach Reaktionsführung hauptsächlich dimere, aber auch monomere und trimere Moleküle sowie Nebenprodukte enthält. Üblicherweise wird destillativ getrennt. Handelsübliche polymere Fettsäuren enthalten i.a. mindestens 80 Gew.-% dimere Fettsäure, bis zu 20 Gew.-% trimere Fettsäuren und maximal 1 Gew.-% monomere Fettsäuren. Es ist bevorzugt, polymere Fettsäuren einzusetzen, die zu mindestens 98 Gew.-% aus dimeren Fettsäuren und höchstens 2 Gew.-% trimeren Fettsäuren und höchstens Spuren monomere Fettsäuren besteht.

Polymere Fettsäuren enthalten sowohl cyclische als auch lineare aliphatische Molekülfragmente. Im Sinne der vorliegenden Erfindungen werden sie jedoch nicht als cycloaliphatische, sondern als lineare aliphatische Polycarbonsäuren angesehen.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (d) in die Polyurethanmoleküle, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten. Die Menge an einzusetzender Komponente (d) kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Als Komponente (d) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxygruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (d) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxygruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkyloligruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (d) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxymaleinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylalkansäuren oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylollessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,β -Diaminoval-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

niansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylsulfonsäure.

Mit Hilfe der Komponente (e) können Poly(oxyalkylen)-gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (e) können beispielsweise eingesetzt werden Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel $\text{R'O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R})-\text{O})_n\text{H}$ in der R' für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht.

Der Einsatz der Komponente (f) führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharze. Als Komponente (f) können beispielsweise Polycyole mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen je Molekül wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Tri-methylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxyphosphorsäure-neopentylglykolester, hydroxyethylfurfural, hydroxypropylfurfural, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden. Die Polycyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (a) und (f) eingesetzt.

Als Komponente (f) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkyl-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktiven Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isopropylendiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylendiolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Es können auch Polyamine als Komponente (f) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mivernutzung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylendiamin, Triethylendiamin, Dipropylendiamin und Dibutylendiamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen.

Als organische Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren können die für die Herstellung von Polyacrylatharzen üblichen und für die Herstellung von wässrigen Dispersionen geeigneten Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Als Beispiele für brauchbare Lösemittel werden Butylglykol, 2-Methoxypropanol, n-Butanol, Methoxybutanol, n-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldiethylether, Diethylenglykolmonobutylether, 3-Methyl-3-methoxybutanol und Propylenglykol genannt. Als Beispiele für brauchbare Polymerisationsinitiatoren werden freie Radikale bildende Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, Azobisisobutyronitril, t-Butylperethylhexanoat und t-Butylperbenzoat genannt. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 80 bis 180° vorzugsweise 110 bis 160°C durchgeführt. Nachdem mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-% der in Stufe (i) zugegebenen Monomere umgesetzt worden sind, werden in Stufe (ii)

- (b1) 2,5 bis 15, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% eines mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- (b2) 0 bis 60, vorzugsweise 0 bis 28 Gew.-% eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zugegeben und in Gegenwart des in Stufe (i) erhaltenen Reaktionsproduktes polymerisiert. In der Stufe II wird so lange polymerisiert, bis die in den Stufen (i) und (ii) zugegebenen Monomeren im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind.

Als Komponente (b1) kann jedes mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragende, mit (a1), (a2), (a3) und (b2) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoff-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

atomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethansäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (b1) können auch Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthaläuremono(meth)acryloyloxyethylester eingesetzt werden.

Als Komponente (b2) kann jedes mit (a1), (a2), (a3) und (b1) copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Komponente (b2) können alle bei der Beschreibung der Komponenten (a1), (a2) und (a3) aufgezählten Monomere eingesetzt werden.

Die Komponenten (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) werden in Art und Menge so ausgewählt, daß das Polyacrylatharz eine Hydroxylzahl von 0 bis 200, vorzugsweise 60 bis 140, eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 50 und eine Glasübergangstemperatur (T_g) von -40°C bis +60°C, vorzugsweise -20°C bis +40°C, aufweist.

Die Menge und Zugabegeschwindigkeit des Initiators wird vorzugsweise so gewählt, daß ein Polyacrylatharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 20000 erhalten wird. Es ist bevorzugt, die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren zu beginnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, zu beenden. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel etwa 1 1/2 Stunden) auf Polymerisationsstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. "Im wesentlichen vollständig" umgesetzt soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Nach Beendigung der Polymerisation wird das erhaltene Polyacrylatharz zumindest teilweise neutralisiert und in Wasser dispergiert.

Zur Neutralisation können sowohl organische Basen als auch anorganische Basen verwendet werden. Vorzugsweise werden primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wie z.B. Ethylamin, Propylamin, Dimethylamin, Dibutylamin, Cyclohexylamin, Benzylamin, Morpholin, Piperidin und Triethanolamin verwendet. Besonders bevorzugt werden ter-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

täre Amine als Neutralisationsmittel eingesetzt, insbesondere Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin.

Die Neutralisationsreaktion wird im allgemeinen durch Mischen der neutralisierenden Base mit dem Polyacrylatharz durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise soviel Base eingesetzt, daß das Polyacrylatharz einen pH-Wert von 7 - 8,5, vorzugsweise 7,2 bis 7,8 aufweist.

Anschließend wird das partiell oder vollständig neutralisierte Polyacrylatharz durch Zugabe von Wasser dispergiert. Dabei entsteht eine wäßrige Polyacrylatharzdispersion. Gegebenenfalls kann ein Teil oder das gesamte organische Lösemittel abdestilliert werden.

Die erfindungsgemäßen Polyacrylatharzdispersionen enthalten Polyacrylatharzteilen, deren mittleren Teilchengröße vorzugsweise zwischen 60 und 300 nm liegt (Meßmethode: Laserlichtstreuung, Meßgerät: Malvern Autosizer 2C).

Mit den oben beschriebenen Polyacrylatharzen als Bindemittel können erfindungsgemäße wäßrige Basislacke hergestellt werden. Es ist jedoch bevorzugt, die Polyacrylatharze mit mindestens einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und/oder mindestens einem wasserverdünnbaren Aminoplastharz als Bindemittel zu kombinieren. Bei Basislacken, die nur nichtmetallische Pigmente bzw. Mischungen aus nichtmetallischen Pigmenten und keine Metallpigmente enthalten, wird vorzugsweise eine Mischung eingesetzt aus

(A) 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäßen Polyacrylatharzes,

(B) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% eines Aminoplastharzes,

(C) 0 bis 85, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes.

Die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (C) beträgt stets 100 Gew.-%.

Als wasserverdünnbare Polyesterharze werden vorzugsweise solche eingesetzt, die in der DE-OS 4009858 beschrieben sind.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Neben den oben beschriebenen Bindemitteln können die erfindungsgemäßen Basislacke noch weitere wasserverdünnbare Kunstharze, die zum Anreiben der Pigmente und/oder als rheologiesteuende Additive dienen, enthalten. Als Beispiele für solche Kunstharze werden genannt: Polyether, wie z.B. Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 1200, wasserlösliche Celluloseether, wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder carboxylgruppenenthaltige Polyacrylate.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch vernetzte Polymikrokolloiden, wie sie z.B. in der EP-A-38 127 offenbart sind, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können auch anorganische Rheologiesteuerungsmittel, wie z.B. Schichtsilikate enthalten.

Als Pigmente können die erfindungsgemäßen Basislacke farbbegebende Pigmente auf anorganischer Basis, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxid, Ruß usw. und/oder farbbegebende Pigmente auf organischer Basis und/oder übliche Metallpigmente (z.B. handelsübliche Aluminiumbronzen, Edelmetallbronzen ...) und/oder nicht-metallische Effektpigmente (z.B. Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente) enthalten. Die erfindungsgemäßen Basislacke enthalten vorzugsweise Metallpigmente und/oder Effektpigmente. Die Pigmentierungshöhe liegt in üblichen Bereichen.

Die erfindungsgemäßen Basislacke weisen bei Spitzviskosität im allgemeinen einen Festkörpergehalt von etwa 15 bis 50 Gew.-% auf. Der Festkörpergehalt variiert mit dem Verwendungszweck der Basislacke. Für Metalllacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 17 bis 25 Gew.-%. Für unfarbige Lacke liegt er höher, beispielsweise bei 30 bis 45 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können zusätzlich übliche organische Lösemittel enthalten. Deren Anteil wird möglichst gering gehalten. Er liegt beispielsweise unter 15 Gew.-%.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Die erfindungsgemäßen Basislacke werden im allgemeinen auf einen pH-Wert zwischen 6,5 und 9,0 eingestellt. Der pH-Wert kann mit üblichen Aminen, wie z.B. Triethylamin, Dimethylaminoethanol und N-Methylmorpholin eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Basislacke können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise bei der Serienlackierung eingesetzt.

Als transparente Decklacke können Lacke auf Basis organischer Lösemittel, wasserverdünnbare Lacke und auch Pulverlacke eingesetzt werden. Die Lacke können als unpigmentierte Klarlacke oder als transparent pigmentierte Lacke eingesetzt werden.

Mit den erfindungsgemäßen Basislacken können auch ohne Überlackierung mit einem transparenten Decklack qualitativ hochwertige Lackierungen hergestellt werden. Auf diese Weise werden einschichtige Lackierungen erhalten, die sich durch einen besonders hohen Glanz auszeichnen.

Die Erfindungsgemäßen Lacke können auf beliebige Substrate, wie z.B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

A Herstellung einer wäßrigen Polyesterharzlösung

In einen Reaktor mit Rührer, Thermometer und Füllkörperkolonne werden 729 Gew.-Teile Neopentylglykol, 768 Gew.-Teile Hexandiol, 462 Gew.-Teile Hexahydrophthalisäureanhydrid und 1710 Gew.-Teile einer polymeren Fettsäure (Dimeregehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimergehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomeregehalt höchstens Spuren) eingewogen und zum Schmelzen gebracht. Unter Rühren wird so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C nicht übersteigt. Es wird bei maximal 220°C so lange verestert bis eine Säurezahl von 9 erreicht ist. Nach dem Abkühlen auf 180°C werden 768 Gew.-Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben und weiter verestert bis eine Säurezahl von 32 erreicht ist. Dann wird auf 120°C abgekühlt und mit 1392 Gew.-Teilen Butylglykol angemischt. Nach dem Abkühlen auf 90°C werden langsam 158 Gew.-Teile Dimethylethanolamin und anschließend 1150 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingebracht. Diese Polyesterharzlösung wird mit Dimethylethanolamin auf einen pH-Wert von 7,6 und mit deionisiertem Wasser auf einen nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% eingestellt.

B Herstellung einer wäßrigen Polyurethandispersion

716,6 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmittleres Molekulargewicht: 1410) aus 1,81 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimeregehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimergehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomeregehalt höchstens Spuren), 0,82 Mol Isophthaltsäure, 0,61 Mol Hexandiol und 0,61 Mol Neopentylglykol, 61 Gew.-Teile Dimethylolpropionsäure, 10,6 Gew.-Teile Neopentylglykol, 365 Gew.-Teile Methylmethylethylketon und 308,3 Gew.-Teile m-TMXDI werden in ein rührbares Reaktionsgefäß unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 52,6 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und es wird bei 80°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden langsam 33 Gew.-Teile Dimethylethanolamin, 255 Gew.-Teile Butylglykol und anschließend 2153 Gew.-Teile deionisiertes Wasser eingebracht. Unter Vakuum wird das Methylmethylethylketon abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion, deren pH-

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Wert mit Dimethylethanolamin auf 7,4 und deren nichtflüchtiger Anteil mit deionisiertem Wasser auf 31 Gew.-% eingestellt werden.

C Herstellung einer acylierten Polyurethandispersion

525,5 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmittleres Molekulargewicht: 1423) aus 1 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimeregehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimergehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomeregehalt höchstens Spuren), 1 Mol Isophthaltsäure und 2,6 Mol Hexandiol, 28,3 Gew.-Teile Neopentylglykol, 9,0 Gew.-Teile Trimethylolmonomethyläther, 194 Gew.-Teile Isophorondisocyanat, 523,7 Gew.-Teile Methylisobutylketon und 0,5 Gew.-Teile Dibutylzinnlaurat werden in ein rührbares Reaktionsgefäß unter einer Stickstoffatmosphäre auf 105°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 45 Gew.-Teile Trimethylolpropan zugegeben und es wird bei 105°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Zu dieser Lösung werden bei 105°C innerhalb von 3h eine Monomerenmischung bestehend aus 370 Gew.-Teile n-Butylacrylat, 370 Gew.-Teile Methylmethacrylat und 62,4 Gew.-Teile Acrylsäure und innerhalb von 3,5h eine Initiatorlösung bestehend aus 163,5 Gew.-Teile Methylisobutylketon und 24 Gew.-Teile Peroxid t-Butylperethylhexanoat zugesetzt. Der Monomerenzufluß und der Initiatorzufluß beginnen gleichzeitig. Ca. 3h nach Beendigung des Initiatorzuflusses (FK 70-72%, Viskosität = 3,0 - 6,0 dPas für Probe/N-Methylpyrrolidon = 1:1) wird auf 95°C abgekühlt und 50 Gew.-Teile Dimethylethanolamin eingebracht. Anschließend wird mit 2390 Gew.-Teile deionisiertem Wasser verdünnt und das Methylisobutylketon abdestilliert. Der pH-Wert wird mit Dimethylethanolamin auf 7,7 und der nichtflüchtige Anteil mit deionisiertem Wasser auf 40 Gew.-% eingestellt.

D Herstellung des erfindungsgemäßen, polyurethanmodifizierten Polyacrylates

Herstellung der Polyurethanlösung:

500 Gew.-Teile eines Kondensationsproduktes (zahlenmittleres Molekulargewicht: 1345) aus 1 Mol einer polymeren Fettsäure (Dimeregehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimergehalt höchstens 2 Gew.-%, Monomeregehalt höchstens Spuren), 1,5 Mol Isophthaltsäure, 1,6 Mol Neopentylglykol und 1,7 Mol Hexandiol, 31,2 Gew.-Teile Neopentylglykol, 185 Gew.-Teile Methylmethylethylketon, 201,7 Gew.-Teile m-TMXDI und 0,7 Gew.-Teile Dibutylzinnlaurat werden in ein rührbares Reaktionsgefäß unter einer

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Gehalt von 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, fortgeführt. Dann werden 30 Gew.-Teile Diethanolamin zugegeben und bei 80°C gerührt bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. Dann werden 466 Gew.-Teile Butylglykol eingebracht und das Methylmethacrylat im Vakuum abdestilliert. Die Polymerisationslösung wird anschließend mit Butylglykol auf einen nichtflüchtigen Anteil von 60 Gew.-% eingestellt.

In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerenzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölnetzung und Rückflüßkühler werden 28,44 Gew.-Teile Butylglykol und 24,24 Gew.-Teile von o.g. Polyurethanlösung vorgelegt und auf 110 °C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 5,1 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 18,36 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 17,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 17,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2) 17,34 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3) 12,75 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.

Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur noch 1 h auf 110 °C gehalten.

Dann wird eine Lösung von 1,17 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h 30 min abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (b1) 5,85 Gew.-Teilen Acrylsäure und (b2): 4,65 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 2,94 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 5,90 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat, 1,25 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 2,94 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 1 h abgeschlossen ist. Die Temperatur wird noch 1 h 30 min auf 110 °C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei 80 °C innerhalb von ca. 30 min, bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60 °C abgekühlt und die Heizung abgestellt. Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 36,7 mg KOH/g, und einen pH-Wert von 7,6.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

E Herstellung einer wäßrigen Polyacrylatdispersion

In einem Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerenzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölnetzung und Rückflüßkühler werden 32 Gew.-Teile Butylglykol vorgelegt und auf 110 °C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 6,0 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 6,0 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5 h 30 min abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (a1): 21,6 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 20,0 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 20,0 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat; (a2) 20,4 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und (a3) 15,0 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a3) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 5 h abgeschlossen ist.

Nachdem die t-Butylperethylhexanoatlösung vollständig zugegeben worden ist, wird die Polymerisationstemperatur noch 1 h auf 110 °C gehalten.

Dann wird eine Lösung von 1,17 Gew.-Teilen t-Butylperethylhexanoat in 3,5 Gew.-Teilen Butylglykol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 1 h 30 min abgeschlossen ist. Mit Beginn der Zugabe der t-Butylperethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe einer Mischung aus (b1) 5,85 Gew.-Teilen Acrylsäure und (b2): 4,65 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat, 2,94 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 5,90 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat, 1,25 Gew.-Teilen Hydroxypropylacrylat und 2,94 Gew.-Teilen Styrol begonnen. Die Mischung aus (b1) und (b2) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe in 1 h abgeschlossen ist. Die Temperatur wird noch 1 h 30 min auf 110 °C gehalten. Die so erhaltene Harzlösung wird destillativ unter Vakuum auf 80 Gew.-% (Feststoffgehalt) aufkonzentriert und mit Dimethylethanolamin bei 80 °C innerhalb von ca. 30 min, bis zu einem Neutralisationsgrad von 80 % neutralisiert. Die Harzlösung wird auf 60 °C abgekühlt und die Heizung abgestellt. Anschließend wird langsam soviel Wasser zugegeben bis der Feststoffgehalt der Dispersion etwa 40 Gew.-% beträgt.

Die erhaltene Dispersion hat folgende Kennzahlen: Säurezahl 36,8 mg KOH/g und einen pH-Wert von 7,6.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

I Herstellung eines wäßrigen Metallic-Basislackes (Vergleichsbeispiel nach DE 40 09 859 A1)

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der Polyacrylatdispersion gemäß E nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

II Herstellung eines wäßrigen Metallic-Basislackes (Vergleichsbeispiel nach DE 40 10 176)

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der acylierten Polyurethandispersion gemäß C nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht: 900) gegeben. Diese Aluminiumpigmentaufschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-Teile deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

III Herstellung eines erfindungsgemäßen wäßrigen Metallic-Basislackes

Es werden 33,5 Gew.-Teile Verdickungsmittel (Paste eines Natrium-Magnesium-Silikates mit Schichtstruktur [Laponite RD], 3%ig in Wasser) vorgelegt. Dazu wird eine Lösung aus 4,3 Gew.-Teilen Butylglykol und 7,7 Gew.-Teilen einer 70%igen Lösung eines handelsüblichen Melaminharzes in Isobutanol (Maprenal MF927) unter Rühren zugegeben. Anschließend werden dieser Mischung 33,3 Gew.-Teile der Polyurethandispersion gemäß B, 0,4 Gew.-Teile Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) und 4,8 Gew.-Teile der polyurethanmodifizierten Polyacrylatdispersion gemäß D nacheinander unter Rühren zugegeben. Getrennt davon wird eine Aluminiumpigmentaufschlämmung wie folgt hergestellt: 4,4 Gew.-Teile einer handelsüblichen chromatierten Aluminiumpaste (65%ig in Benzol/Solventnaphtha/Butylglykol, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden unter Zugabe von 4 Gew.-Teilen Butylglykol homogenisiert. Zu dieser Aufschlämmung werden anschließend 3,2 Gew.-Teile des wasserlöslichen Polyesterharzes gemäß A und 1,0 Gew.-Teile Polypropylenglykol (zahlmittleres Molekulargewicht: 900)

21

gegeben. Diese Aluminiumpigmentauflschlämmung wird in die oben beschriebene Mischung eingebracht. Danach werden noch 3,8 Gew.-% deionisiertes Wasser zugegeben und mit Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser) ein pH-Wert von 7,7 - 8,0 eingestellt.

Die so hergestellten Basislacke wurden mittels folgender Messungen verglichen:

Anwendungen:

Beschreibung von Farbunterschieden durch Farbortbestimmung von Vortage- und Probe und Berechnung der Farbabstände mit ihren Anteilen, simultan für i.d.R. verschiedene Beleuchtungs/Beobachtungs-Geometrien zur Beurteilung von Farbunterschieden und Flop-Verhalten bei Metall- und anderen Effektlacken.

Verfahren:

Analog zum Verfahren bei Unlacken werden hier die Farbmazahlen und Farbdifferenzen für i.d.R. drei verschiedene Winkelkombinationen ermittelt. Die graphischen Darstellungen unterstützen die Beurteilung des Verhaltens von Vortage und Probe bei Änderung der Beleuchtungs/Beobachtungswinkel.

22

<u>Meßgeräte</u>	<u>Bel./Beob.</u>	<u>Geom.</u>	<u>Meßbereich</u>	<u>Schrittw.</u>	<u>Bandbr.</u>
MMK 111	45°-20° / 0°	25° 45°	400-700nm	10 nm	5nm
	+ 25°	70°			
DMC 26 m.	var./var.	var.	380-720nm	10nm	10nm

Auswertung:

Die Kennzahl MF-D wurde wie folgt ermittelt:

$$MF-D = 50 \cdot (L_{25} - L_{70}) : L_{70}$$

Bem.: Probengröße MMK 111 mind. 3 * 5 cm

DMC 26 3 * 5 cm bis 8 * 20 cm

Ref.: DIN 5033, DIN 6174

Versuch	I	II	III
MF-D (frisch)	73	71	74
MF-D	63	58	72
(4 Wo 40° C)			

Es zeigt sich, daß insbesondere bei erhöhter Temperatur die Lagerstabilität signifikant verbessert ist.

Patentansprüche

1. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat, erhältlich
 1. durch Polymerisation unter Zugabe
 - a1) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien Acrylsäureesters oder eines Gemisches von Acrylsäureestern,
 - a2) eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
 - a3) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien von (a1) und (a2) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren
- II. zu einer Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält.
- II. durch anschließende Weiterpolymerisation und Zugabe
 - b1) mindestens eines eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
 - b2) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- III. nachdem die in Stufe I zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, und
- III. durch Neutralisation nach Beendigung der Polymerisation und Dispersion in Wasser.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

2. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 1

dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a1) 40 - 90 Gew.-%, (a2) 0 - 45 Gew.-%, (a3) 0 - 40 Gew.-%, (b1) 2,5 - 15 Gew.-% und (b2) 0 - 60 Gew.-% beträgt.
3. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 2

dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Komponenten (a1) 40 - 80 Gew.-%, (a2) 4 - 34 Gew.-%, (a3) 10 - 30 Gew.-%, (b1) 3 - 7 Gew.-% und (b2) 0 - 28 Gew.-% betragen.
4. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 3

dadurch gekennzeichnet, daß diese Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) stets 100 % Gew.-% ergibt.
5. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 4

dadurch gekennzeichnet, daß (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylat eine Hydroxylzahl von 0 - 200, eine Säurezahl von 20 - 100 und eine Glasübergangstemperatur von - 40 bis + 60°C aufweist.
6. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 5

dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahl zwischen 60 und 140, die Säurezahl zwischen 25 und 50 und die Glasübergangstemperatur zwischen - 20 und + 40°C liegt.
7. Polyurethanmodifiziertes Polyacrylat nach einem der Ansprüche 1 - 6

dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanlösung erhältlich ist durch Umsetzung von

 - a) eines Polyester- und/oder Polyetherpolyols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder eines Gemisches solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen,
 - b) eines Polysocyanats oder eines Gemisches aus Polysocyanaten,
 - c) gegebenenfalls eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen,
 - d) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine

ERSATZBLATT (REGEL 26)

25

- Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder eines Gemisches aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls einer Hydroxy- und/oder Aminogruppen enthaltende organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600, oder eines Gemisches aus solchen Verbindungen.

8. Verfahren zur Herstellung eines polyurethanmodifizierten Polyacryls durch gekennzeichnet, daß

- A. eine Polyurethanlösung, die keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, hergestellt wird.
- B. dieser Lösung
- a1) ein im wesentlichen carboxylgruppenfreier Acrylsäureester oder ein Gemisch von Acrylsäureestern,
 - a2) ein äthylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt, und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
 - a3) ein im wesentlichen carboxylgruppenfreies von a1) und a2) verschiedenes äthylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren zugesetzt wird, und
- C. nachdem die in Stufe B. zugegebenen Monomeren nahezu vollständig umgesetzt worden sind, durch Zugabe
- b1) mindestens eines eine Carboxylgruppe pro Molekül tragenden äthylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
 - b2) eines im wesentlichen carboxylgruppenfreien äthylenischen ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren weiterpolymerisiert wird, und
- D. nach Beendigung der Polymerisation das erhaltene Polyacrylharz zumindest teilweise neutralisiert und im Wasser dispergiert wird.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

26

9. Verfahren nach Anspruch 8

dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan, das keine copolymerisierbaren Doppelbindungen enthält, vor der Polymerisation zu einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gegeben wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9

dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der zugesetzten Komponenten (a1) 40 - 90 Gew.-%, (a2) 0 - 45 Gew.-%, (a3) 0 - 40 Gew.-%, (b1) 2,5 - 15 Gew.-% und (b2) 0 - 60 Gew.-% betragen.

11. Verfahren nach Anspruch 10

dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponenten (a1) 40 - 80 Gew.-%, (a2) 4 - 34 Gew.-%, (a3) 10 - 30 Gew.-%, (b1) 3 - 7 Gew.-% und (b2) 0 - 28 Gew.-% beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 11

dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Gewichtsanteile von (a1), (a2), (b1) und (b2) stets 100 Gew.-% ergibt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 12

dadurch gekennzeichnet, daß (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das aus (a1), (a2), (a3), (b1) und (b2) erhaltene Polyacrylharz eine Hydroxylzahl von 0 - 200, eine Säurezahl von 20 - 100 und eine Glasübergangstemperatur von - 40 bis + 60°C aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13

dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylzahl 60 - 140, die Säurezahl 25 - 50, die Glasübergangstemperatur - 20 bis + 40°C beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 - 14

dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung gem. Stufe C. durchgeführt wird, nachdem mindestens 80 Gew.-% der in den Stufen A. und B. zugegebenen Monomeren umgesetzt worden sind.

16. Verwendung des polyurethanmodifizierten Polyacryls nach einem der Ansprüche 1 - 7 zur Herstellung von wässrigen, pigmentierten Lacken.

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Internal Application No
PCT/EP 95/04091

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F285/00 C09D151/00 // (C08F285/00, 263:00, 220:12, 220:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F C09D

Documentation reached other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

[illegible]

Relevant to claim No

A
EP, A, 0 297 576 (HERBERTS & CO GMBH) 4
January 1989
see claim 1

2

Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patient (family) members are listed in annex

Special categories of aided documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

11. "earlier document but published on or after the international filing date"

which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

0. document referring to an oral discourse, i.e., exhibition or other means

later than the priority date claimed

Date of mailing of the international search report

4 March 1996

15.03.96

Name and mailing address of the USA

Authorized officer

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkanal:
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Schueler, D

Information on patient family members

Internal Application No
PCT/EP 95/04091

**Research document
cited in research report**

[illegible]

Patent (attil)
member(s)

Publication date

EP-A-0297576

04-01-89

DE-A-33

12-01-89

JP-A-10

31-01-89

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internat. 25 Aktienzeichen
PCT/EP 95/04091

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F285/00 C09D151/00 // (C08F285/00,283:00,220:12,220:04)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE CEBIETI

Rechenartier Mindestaufschlag (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole

1PK 6 C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile
------------	--

Bev. Anspruch Nr.

EP, A, 0 297 576 (HERBERTS & CO GMBH)

4. Januar 1989
siehe Anspruch 1

—

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentanträge

☐ **entnehmen**

4. Veröffentlichung: die den allgemeinsten Stand der Technik definiert

• **E**iliges Dokument: das ist doch erst am oder nach dem internationalen

1. Vermittlung: die Regierung ist, einem Prioritätsanspruch zwischen

anderen im Rechtsbereich genannten Veröffentlichung be-
ziehlich zu lassen, was in

ausgeflutet)

• P.: Vervielfachung der vor dem internationalen Auswärtigen Amt, ab

den Bedürfnissen internationaler Rechtssache

4. März 1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. 071 200 160 2040 T - 31 651 600 01

Fig. 2c (-31.70) 340-301.6

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Formblatt PCT/ISA.210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. 23 Aktienzeichen
PCT/EP 95/04091

Im Recherchemerkblatt angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
1	1990	1	1990
2	1990	2	1990
3	1990	3	1990
4	1990	4	1990
5	1990	5	1990
6	1990	6	1990
7	1990	7	1990
8	1990	8	1990
9	1990	9	1990
10	1990	10	1990
11	1990	11	1990
12	1990	12	1990
13	1990	13	1990
14	1990	14	1990
15	1990	15	1990
16	1990	16	1990
17	1990	17	1990
18	1990	18	1990
19	1990	19	1990
20	1990	20	1990
21	1990	21	1990
22	1990	22	1990
23	1990	23	1990
24	1990	24	1990
25	1990	25	1990
26	1990	26	1990
27	1990	27	1990
28	1990	28	1990
29	1990	29	1990
30	1990	30	1990
31	1990	31	1990
32	1990	32	1990
33	1990	33	1990
34	1990	34	1990
35	1990	35	1990
36	1990	36	1990
37	1990	37	1990
38	1990	38	1990
39	1990	39	1990
40	1990	40	1990
41	1990	41	1990
42	1990	42	1990
43	1990	43	1990
44	1990	44	1990
45	1990	45	1990
46	1990	46	1990
47	1990	47	1990
48	1990	48	1990
49	1990	49	1990
50	1990	50	1990
51	1990	51	1990
52	1990	52	1990
53	1990	53	1990
54	1990	54	1990
55	1990	55	1990
56	1990	56	1990
57	1990	57	1990
58	1990	58	1990
59	1990	59	1990
60	1990	60	1990
61	1990	61	1990
62	1990	62	1990
63	1990	63	1990
64	1990	64	1990
65	1990	65	1990
66	1990	66	1990
67	1990	67	1990
68	1990	68	1990
69	1990	69	1990
70	1990	70	1990
71	1990	71	1990
72	1990	72	1990
73	1990	73	1990
74	1990	74	1990
75	1990	75	1990
76	1990	76	1990
77	1990	77	1990
78	1990	78	1990
79	1990	79	1990
80	1990	80	1990
81	1990	81	1990
82	1990	82	1990
83	1990	83	1990
84	1990	84	1990
85	1990	85	1990
86	1990	86	1990
87	1990	87	1990
88	1990	88	1990
89	1990	89	1990
90	1990	90	1990
91	1990	91	1990
92	1990	92	1990
93	1990	93	1990
94	1990	94	

EP-A-0297576	04-01-89	DE-A-	3722005	12-01-89
--------------	----------	-------	---------	----------

JP-A- 1029471 31-01-89

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

Formulation PCT-15A.210 (Analog Pyrimidinyl) July 1992